

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-095606

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C01B 3/32
B01D 53/22
C01B 3/38
C01B 3/56
// H01M 8/04
H01M 8/06
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-284350

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.2001

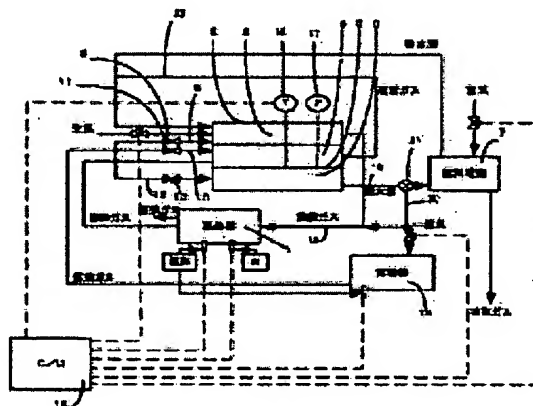
(72)Inventor : OGAWA HIROSHI

(54) FUEL REFORMING SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a start-up method for a fuel reforming system which can start in a short time while avoiding hydrogen embrittlement.

SOLUTION: The fuel reforming system is provided with a membrane reactor 2 formed of a reforming catalyst part 4 to carry out a reforming reaction of a supplied fuel gas, a hydrogen separation membrane 5 and a hydrogen path 6 for taking hydrogen out of a reforming gas and a combustion catalyst part 3 to heat the reforming catalyst part 4 by combustion of a discharged gas and a fuel; a combustor 14 to generate a combustion gas for heating the membrane reactor 2; and a means 16, 17 for detecting or estimating a temperature of the hydrogen separation membrane 5. The combustion gas is supplied to at least one of the reforming catalyst part 4 and the hydrogen path 6 in the membrane reactor 2 at start-up, and when the temperature of the hydrogen separation membrane 5 reaches a predetermined value or higher, the supply of the combustion gas is stopped and the reforming reaction is initiated.



6
CLAIMS

1. A hydrodynamic bearing with four lobes (L1, L2, L3, L4) with centers of curvature excentered relatively to its geometrical center, said lobes
5 (L1, L2, L3, L4) being separated by oil feed grooves (5, 6, 7, 8), characterized in that the lobes (L1, L2, L3, L4) are dissymmetrical and have:
- angular apertures of at least two different values;
 - at least two different eccentricities relatively to the geometrical center (O) of the bearing;
- 10 the centers (O1, O3; O2, O4) of two opposite lobes (L1, L3; L2, L4) being aligned with the geometrical center (O) of the bearing.
2. The hydrodynamic bearing with four lobes (L1, L2, L3, L4) according to the preceding claim, characterized in that the lobes (L1, L2, L3, L4) have at least two different axial widths.
- 15 3. The hydrodynamic bearing with four lobes (L1, L2, L3, L4) according to the preceding claim, characterized in that, for a shaft centered at the geometrical center (O) of the bearing, the points with minimum play of two opposite lobes (L1, L3; L2, L4) are aligned with the geometrical center (O) of the bearing.
- 20 4. The hydrodynamic bearing with four lobes (L1, L2, L3, L4) according to any of the preceding claim, characterized in that the points with minimum play of the four lobes (L1, L2, L3, L4), when the shaft is centered at the geometrical center (O) of the bearing, are located on a circle (9), the diameter of which corresponds to the assembly diameter of the bearing.
- 25 5. The hydrodynamic bearing with four lobes (L1, L2, L3, L4) according to any of the preceding claim, characterized in that it consists of two half-shells (10, 11) with an angular aperture of 180°.
6. The hydrodynamic bearing with four lobes (L1, L2, L3, L4) according to the preceding claim, characterized in that it includes two lobes
30 (L1, L2; L3, L4) and two grooves (5, 8; 6, 7) per half-shell (10, 11).

**SUBMIT THIS SHEET WITH DOCUMENT FOR ALL
FURTHER REVISIONS
THANK YOU**

CLIENT NAME:	FUJI XEROX CO., LTD.
CLIENT NUMBER:	126452
FILENAME:	I:\DATA\CLIENT\126\126452\appealBr-03-15-10-mjs.doc
ATTORNEY:	Michael J. Steger
DOCUMENT TITLE:	BRIEF ON APPEAL
LENGTH OF TAPE:	
ATTORNEY DUE DATE:	
CLIENT DUE DATE:	
PTO/COURT DUE DATE:	
DATE IN:	
TIME IN:	
REVISION INFORMATION:	
DATE: 03/16/10	Typed by: jth JIN 28245
DATE:	Revised by:
DATE:	Revised by:
DATE:	Revised by:

TRACK CHANGES ☐ ON ☐ OFF

COMMENTS: _____

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A reforming catalyst part which performs a reforming reaction of supplied fuel gas. Hydrogen separation membrane and a hydrogen path which take out hydrogen in reformed gas. A film reactor which comprised a combustion catalyst part which heats a reforming catalyst part. A burner which generates combustion gas which heats said film reactor. A means to detect or guess temperature of said hydrogen separation membrane. When it is the fuel reforming system provided with the above, combustion gas is supplied to at least one side of said reforming catalyst part and said hydrogen path at the time of starting and temperature of said hydrogen separation membrane becomes beyond a predetermined value, supply of combustion gas is suspended and a reforming reaction is started.

[Claim 2]The fuel reforming system according to claim 1 which supplies combustion gas to said reforming catalyst part and said hydrogen path at the time of a system startup.

[Claim 3]The fuel reforming system according to claim 2 which supplies combustion gas to said combustion catalyst part at the time of a system startup.

[Claim 4]A fuel reforming system of any one description of three from Claim 1 which makes combustion gas supplied to said film reactor lean combustion gas at the time of a system startup.

[Claim 5]The fuel reforming system according to claim 2 or 3 which supplies lean combustion gas generated by supplying rich combustion gas generated with said burner to said combustion catalyst part at the time of a system startup, and performing lean combustion to a reforming catalyst part and a hydrogen path of said film reactor.

[Claim 6]A fuel reforming system of any one description of five from Claim 2 changed according to a portion which supplies combustion gas to said film reactor, and introduces the flow at the time of a system startup.

[Claim 7]The fuel reforming system according to claim 3 which makes a flow of combustion gas supplied to said hydrogen path less than said reforming catalyst part and said combustion catalyst part at the time of a system startup.

[Claim 8]The fuel reforming system according to claim 3 or 7 which makes a passage diameter of combustion gas to said hydrogen path smaller than a passage diameter of combustion gas to said reforming catalyst part and said combustion catalyst part.

[Claim 9]A fuel reforming system of any one description of eight from Claim 1 which sets up highly temperature of said hydrogen separation membrane which said fuel reforming system is provided with a means to detect or presume a pressure in said film reactor, and starts a reforming reaction, so that a pressure of said film reactor is high.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a fuel reforming system.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a fuel reforming system which applied the conventional film reactor, The membrane type hydrogen generating machine which takes out the hydrogen which caused the partial oxidation reaction and the water gas shift reaction of fuel, and was generated by making a hydrogen permeable film penetrate, The air feed which is made to mix cathode emission gas and fuel gas, and is supplied to a hydrogen generating machine, It is considered as a system configuration provided with the steam separator which separates a steam from cathode emission gas and is supplied to a hydrogen generating machine by making a steam into sweep gas with a water-vapor-permeation film, and it is supposed at the time of starting of a system that the following control is performed.

[0003]First, the compressor for making high the pressure of the fan for supplying air to a fuel cell and the hydrogen pole of a fuel cell is started, over humidity of fuel is performed in advance of the fuel supply from a fuel source, and the compressor for heightening the pressure in a hydrogen generating machine after that is started. The fuel gas supplied from the fuel source flows into a hydrogen generating machine with the cathode emission gas containing oxygen and the steam which are supplied from air feed, after being preheated by remaining-heat heat exchange. The fuel reforming system which applied the film reactor which performs control at the time of such starting is shown in JP,2000-135336,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the fuel reforming system which applied such a film reactor, in order to supply fuel in the state where the temperature of hydrogen separation membrane is falling at the time of starting of a system, while hydrogen occurs by a reforming reaction, hydrogen will be supplied to low-temperature hydrogen separation membrane. Therefore, embrittlement occurs in hydrogen separation membrane and there is a problem that permeation performance will fall.

[0005]In order to solve the above problems, this invention avoids hydrogen embrittlement and an object of this invention is to provide the fuel reforming system which can start a system in a short time.

[0006]

[Means for Solving the Problem]A reforming catalyst part which performs a reforming reaction of fuel gas with which the 1st invention was supplied, A film reactor which comprised hydrogen separation membrane and a hydrogen path which take out hydrogen in reformed gas, and a combustion catalyst part which heats a reforming catalyst part, In a fuel reforming system provided with a burner which generates combustion gas which heats said film reactor, and a means to detect or guess temperature of said hydrogen separation membrane, When combustion gas is supplied to at least said reforming catalyst part of said film reactor, and one side of said hydrogen path at the time of starting and temperature of said hydrogen separation membrane becomes beyond a predetermined value, supply of combustion gas is suspended and a reforming reaction is started.

[0007]The 2nd invention supplies combustion gas to said reforming catalyst part and said hydrogen

path in the 1st invention at the time of a system startup.

[0008]The 3rd invention supplies combustion gas to said combustion catalyst part in the 2nd invention at the time of a system startup.

[0009]The 4th invention makes combustion gas supplied to said film reactor lean combustion gas in any one invention of the 1st to 3 at the time of a system startup.

[0010]The 5th invention supplies lean combustion gas generated by supplying rich combustion gas generated with said burner to said combustion catalyst part, and performing lean combustion to a reforming catalyst part and a hydrogen path of said film reactor in an invention of the 2nd or 3 at the time of a system startup.

[0011]In any one invention of the 2nd to 5, at the time of a system startup, the 6th invention supplies combustion gas to said film reactor, and changes it into it according to a portion which introduces the flow.

[0012]The 7th invention makes a flow of combustion gas supplied to said hydrogen path less than said reforming catalyst part and said combustion catalyst part in the 3rd invention at the time of a system startup.

[0013]The 8th invention makes a passage diameter of combustion gas to said hydrogen path smaller than a passage diameter of combustion gas to said reforming catalyst part and said combustion catalyst part in the 7th invention.

[0014]Said fuel reforming system is provided with a means to detect the 9th invention in any one of the inventions of eight from the 1st, or to presume a pressure in said film reactor, and it sets up highly temperature of said hydrogen separation membrane which starts a reforming reaction, so that a pressure of said film reactor is high.

[0015]

[Function and Effect]In the 1st invention, combustion gas is supplied to a film reactor at the time of starting of a system, if the temperature of hydrogen separation membrane becomes beyond a predetermined value, supply of combustion gas will be suspended, and a reforming reaction is started.

Therefore, hydrogen will be supplied to the hydrogen separation membrane of a cold condition, and it becomes possible to avoid the fall of the hydrogen permeation performance by hydrogen embrittlement.

[0016]According to the 2nd invention, it can write with supplying combustion gas to the reforming catalyst part and hydrogen path of a film reactor at the time of a system startup, and temperature up with prompt hydrogen separation membrane can be performed. As a result, while avoiding hydrogen embrittlement, the temperature of hydrogen separation membrane can shorten time, i.e., time until it starts a reforming reaction, until it results in a predetermined value, and can improve the starting nature of a system.

[0017]In the 3rd invention, at the time of starting of a system, it can write with supplying combustion gas to the combustion catalyst part of a film reactor, and all the passages in a film reactor can be heated simultaneously.

Therefore, the heat distortion by the temperature gradient in a film reactor, etc. are avoided, and endurance can be improved.

[0018]According to the 4th invention, at the time of a system startup, it writes that the combustion gas supplied to a film reactor is lean combustion gas, and it becomes possible to avoid the start of a reforming reaction certainly and to prevent the hydrogen embrittlement of hydrogen separation membrane.

[0019]According to the 5th invention, at the time of a system startup, the rich combustion gas generated with the burner is supplied to the combustion catalyst part of a film reactor, lean combustion is performed, it can write with supplying the lean combustion gas which this produced to the reforming catalyst part and hydrogen path of a film reactor, and temperature up can be performed promptly. While avoiding the start of a reforming reaction certainly and preventing hydrogen embrittlement, the heat distortion by the temperature gradient in a film reactor, etc. can be avoided by heating all the passages in a film reactor almost simultaneous, and endurance can be improved.

[0020]According to the 6th invention, at the time of starting of a system, supply combustion gas to a film reactor and it writes with changing according to the portion which introduces the flow, While avoiding hydrogen embrittlement by the efficient temperature up in each part becoming possible by changing a flow according to the pressure loss of each passage in a film reactor, and performing temperature up with prompt hydrogen separation membrane, The heat distortion by the temperature gradient in a film reactor, etc. can be avoided by overheating all the passages in a film reactor almost simultaneous, and endurance can be improved.

[0021]According to the 7th invention, at the time of starting of a system, supply combustion gas to a film reactor and it writes with making the flow to the hydrogen path of a film reactor less than a reforming catalyst part and a combustion catalyst machine, It becomes possible to supply the flow according to the increase in the pressure loss in a reforming catalyst part and combustion catalyst part including a catalyst base material and the supported catalyst. Therefore, the efficient temperature up in each part becomes possible, while avoiding hydrogen embrittlement by performing temperature up with prompt hydrogen separation membrane, the heat distortion by the temperature gradient in a film reactor, etc. can be avoided by heating all the passages in a film reactor almost simultaneous, and endurance can be raised.

[0022]At the time of starting of a system, the 8th invention supplies combustion gas to a film reactor, and writes with making the passage diameter to the hydrogen path of a film reactor smaller than the passage diameter of a reforming catalyst part and a combustion catalyst part, By changing a flow according to the pressure loss of each passage in a film reactor, the efficient temperature up in each part becomes possible. Temperature up with prompt hydrogen separation membrane can be performed by this, the heat distortion by the temperature gradient in a film reactor, etc. are avoided by heating all the passage almost simultaneous in a film reactor, while avoiding hydrogen embrittlement, and it becomes possible to raise endurance.

[0023]According to the 9th invention, the temperature of the hydrogen separation membrane which starts a reforming reaction is highly set up, so that the pressure in a film reactor is high. Therefore, although the temperature limitation which hydrogen embrittlement generates at the time of a pressure buildup also becomes high, hydrogen embrittlement is certainly avoidable by setting up highly the temperature which starts a reforming reaction in connection with it.

[0024]

[Embodiment of the Invention]Drawing 1 shows the outline of the fuel reforming system in a 1st embodiment.

[0025]The fuel reforming system of this embodiment comprises fundamentally the evaporator 1 for generating reformed gas, the film reactor 2 for generating pure water matter, the fuel cell 7 generated according to electrochemical reaction, and the burner 14 for warming up a system.

[0026]Said film reactor 2 consists of the hydrogen paths 6 for taking out the hydrogen which penetrated the hydrogen separation membrane 5 and was separated from the reforming catalyst part 4 in which a reforming reaction is performed, the combustion catalyst part 3 which supplies heat required for a reforming reaction, and the reforming catalyst part 4. The thermometer 16 and the pressure gauge 17 are installed in the hydrogen separation membrane 5.

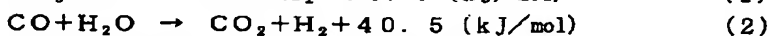
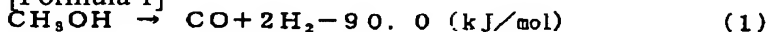
[0027]Heat exchange with the combustion gas which supplies the hydrocarbon system fuel and water for generating reformed gas to the evaporator 1, and is supplied from the combustion catalyst part 3 of the film reactor 2 generates the fuel gas which is the mixed vapor of hydrocarbon system fuel and water. Fuel gas is introduced into the reforming catalyst part 4 of the film reactor 2, and the reforming reaction of fuel gas is performed by performing heat exchange with the combustion catalyst part 3. A selection penetration will be carried out by the hydrogen separation membrane 5, hydrogen in the generated reformed gas will be supplied to the fuel cell 7 through the hydrogen path 6, and electromotive force will be acquired according to electrochemical reaction. Excessive hydrogen is discharged from the fuel cell 7, and is supplied to the combustion catalyst part 3 of the film reactor 2.

[0028]The reforming reaction of hydrocarbon system fuel is performed in the reforming catalyst part 4 of the film reactor 2. As fuel gas, although methanol, gasoline, natural gas, etc. are used, the steam reforming reaction at the time of using methanol as fuel gas here is explained. When carrying out steam reforming of the methanol, the methanolysis reaction shown by a formula (1) and CO

conversion reaction shown in a formula (2) advance simultaneously, and a reaction is expressed with the reaction formula of a formula (3) as a whole. Here, the reaction of a formula (2) is called a water gas shift reaction.

[0029]

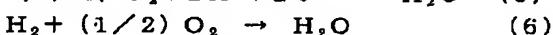
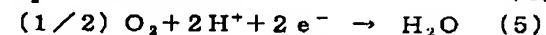
[Formula 1]



The fuel cell 7 transforms the chemical energy of fuel into electrical energy directly, without passing through mechanical energy or thermal energy. As a usual gestalt, the electrode of a couple is arranged across an electrolyte layer, while supplying the gas which contained hydrogen in one electrode (negative pole -- it is called an anode), the gas which contained oxygen in the electrode (anode -- it is called a cathode) of another side will be supplied, and electromotive force will be acquired using the electrochemical reaction which occurs with two electrodes. The formula showing the electrochemical reaction which occurs in below with the fuel cell 7 is shown.

[0030]

[Formula 2]



A formula (4) will express the reaction by the side of the negative pole, and the reaction by the side of the anode of a formula (5) here, and the reaction shown in a formula (6) as the fuel cell 7 whole will advance.

[0031]The fuel cell 7 of this embodiment which has acquired electromotive force according to such electrochemical reaction is a polymer electrolyte fuel cell.

It has the catalyst of the platinum etc. which are promoting the cell reaction.

However, when CO is contained in the supplied gas, this CO will stick to a platinum catalyst, will reduce the function as a catalyst, will check the reaction in the anode shown in the formula (4), and will check the performance of the fuel cell 7. Therefore, in generating electricity with a solid polymer type fuel cell like the fuel cell 7, it is necessary to reduce CO in the gas supplied using CO elimination means of CO removal machine or hydrogen-separation-membrane 5 grade below to a predetermined value, and to prevent the fall of battery capacity. In such a solid polymer type fuel cell 7, the acceptable value of the CO concentration in the gas supplied is usually about tens of ppm.

[0032]However, in a fuel reforming system which uses the hydrogen separation membrane 5 as a CO elimination means, in order to supply fuel in the state where the temperature of the hydrogen separation membrane 5 is falling at the time of a system startup, while hydrogen occurs by a reforming reaction, hydrogen will be supplied to the low-temperature hydrogen separation membrane 5. Therefore, hydrogen embrittlement occurs and there is a problem that the permeation performance of the hydrogen separation membrane 5 will fall.

[0033]In order to solve such a problem, in order to carry out temperature up of the hydrogen separation membrane 5 quickly at the time of starting of a fuel reforming system, by this embodiment, the combustion gas generated with the burner 14 is supplied to the combustion catalyst part 3 of the film reactor 2, the reforming catalyst part 4, and the hydrogen path 6, respectively. Therefore, the combustion gas passage 8 which supplies the passage which supplies combustion gas to the film reactor 2 from the burner 14 from the middle to the combustion catalyst part 3 provided with the control-of-flow valve 9, It branches to three passages of the combustion gas passage 12 supplied to the combustion gas passage 10 supplied to the reforming catalyst part 4 provided with the control-of-flow valve 11, and the hydrogen path 6 provided with the control-of-flow valve 13.

[0034].In order to supply heat required for evaporation. Via the switch valve 21 from the middle of the combustion part flueway 18 which supplies the emission gas from the combustion catalyst part 3 to the evaporator 1, the reformed gas passage 22 which supplies the exhaust gas from the reforming catalyst part 4 to the combustion catalyst part 3, and the hydrogen supply passage 19 which supplies hydrogen to a fuel cell from the hydrogen path 6. The branched combustion-gas-exhaust passage 20

is formed, and it is considered as the flueway of the combustion gas used for the temperature up of the hydrogen separation membrane 5 at the time of starting.

[0035] Although the above components constitute this fuel reforming system, the control unit 15 performs control of each valve from the measurement result by the system startup command, the thermometer 16, and the pressure gauge 17 from the outside.

[0036] At the time of starting of such a fuel reforming system, the combustion gas generated with the burner 14 is supplied to the combustion catalyst part 3 of the film reactor 2, the reforming catalyst part 4, and the hydrogen path 6 through the combustion gas passage 12 to the combustion gas passage 8, and the combustion gas passage 10 and the hydrogen path 6 to the reforming catalyst part 4 to the combustion catalyst part 3. Since the combustion gas supplied here is made into the lean combustion gas which does not include fuel so that hydrogen may not occur by a reforming reaction in the reforming catalyst part 4, it can prevent the hydrogen embrittlement of the hydrogen separation membrane 5. Thus, it becomes possible to carry out temperature up of the hydrogen separation membrane 5 promptly, and to raise the starting nature of a system by supplying combustion gas. The temperature and the pressure of the hydrogen separation membrane 5 which were measured with the thermometer 16 and the pressure gauge 17 are monitored by the control unit 15. If the temperature of the hydrogen separation membrane 5 reaches a predetermined value, supply to the film reactor 2 of combustion gas will be suspended, the fuel gas generated with the evaporator 1 in the reforming catalyst part 4 is supplied, and a reforming reaction is started.

[0037] Thus, the purpose of starting a reforming reaction when the temperature of the hydrogen separation membrane 5 reaches a predetermined value is to avoid the hydrogen embrittlement of the hydrogen separation membrane 5. The hydrogen embrittlement of the hydrogen separation membrane 5 is in the tendency which is easy to generate when hydrogen is supplied under low temperature and high pressure force. Although the field which hydrogen embrittlement generates to temperature and a pressure is shown in drawing 2, when temperature is high, also in this figure, it is in the tendency which hydrogen embrittlement generates at least 200 degrees, for example at 5 atmospheres under high pressure force, so that clearly.

[0038] On the other hand, if the temperature which the thermometer 16 installed in the hydrogen separation membrane 5 at the time of starting of this fuel reforming system measured reaches a predetermined value, generation of hydrogen by a reforming reaction will start a reforming reaction, in order to break out also at a comparatively low temperature (100 **). The pressure measured with the pressure gauge 17 installed in the hydrogen separation membrane 5 at this time is also simultaneously taken into consideration, and when a pressure is high, it becomes possible to avoid hydrogen embrittlement certainly by setting up highly the temperature of the hydrogen separation membrane 5 which starts a reforming reaction.

[0039] In order to carry out temperature up of the hydrogen separation membrane 5, it is thought most effective to supply combustion gas to the reforming catalyst part 4 and the hydrogen path 6, but. Temperature up will be carried out with the whole film reactor 2 by supplying the combustion catalyst part 3 simultaneously, therefore distortion of the heat by generating of the temperature distribution in the film reactor 2, etc. will be controlled, and the effect of raising the endurance of the film reactor 2 will be acquired.

[0040] When the combustion gas generated with the burner 14 is supplied to the combustion catalyst part 3 of the film reactor 2, the reforming catalyst part 4, and the hydrogen path 6, The flow of the combustion gas supplied to each part by the control-of-flow valve 9 to the combustion catalyst part 3, the control-of-flow valve 11 to the reforming catalyst part 4, and the control-of-flow valve 13 to the hydrogen path 6 is controlled. The catalyst is supported by the combustion catalyst part 3 and the reforming catalyst part 4, and support, such as a fin, is inserted. Therefore, it is being in the tendency which increases as pressure loss of a channel, making a supply flow rate increase to these portions, and decreasing the amount of supply to the hydrogen path 6 with little pressure loss, and the supply flow rate of each part is made to equalize, and it becomes possible to realize the increase in efficiency of temperature up. such an effect will be acquired also by changing the passage diameter of the combustion gas passage 12 to the combustion gas passage 8, and the combustion gas passage 10 and the hydrogen path 6 to the reforming catalyst part 4 to the combustion catalyst part 3. That is, the passage diameter of the combustion gas passage 8 to the combustion catalyst part 3 and the

combustion gas passage 10 to the reforming catalyst part 4 is set up become larger than the passage diameter of the combustion gas passage 12 to the hydrogen path 6.

[0041]The flow chart of the control performed by the controller 15 at the time of starting of this fuel reforming system is shown in drawing 3.

[0042]If starting of a fuel reforming system is started, the temperature and the pressure of the hydrogen separation membrane 5 will be first detected using the thermometer 16 and the pressure gauge 17 at Step S301, It progresses to Step S302 and the lookup of the temperature acquired at Step S301 in the temperature and the pressure map in drawing 2 and a pressure is performed. Next, it progresses to Step S303 and the temperature and the pressure which were measured judge whether it is a use improper field which hydrogen embrittlement generates, or it is an usable field which hydrogen embrittlement does not generate by operation performed at Step S302.

[0043]When it is a use improper field at Step S303, it progresses to Step S304, and it changes from the fuel cell 7 side to the combustion-gas-exhaust passage 20, and combustion gas is made not to be supplied to the fuel cell 7 with the switch valve 21. This is for preventing the catalyst of platinum etc. deteriorating, when CO has a slight quantity ** rare ***** case and supplies combustion gas into combustion gas at the fuel cell 7. Next, it progresses to Step S305, fuel and air are supplied to the burner 14, and lean combustion is performed. Next, it progresses to Step S306, the control-of-flow valve 9 to the combustion catalyst part 3, and the control-of-flow valve 11 to the reforming catalyst part 4 and the control-of-flow valve 13 to the hydrogen path 6 are opened wide, and film reactor 2 lean-combustion gas is supplied.

[0044]Thus, supply to the film reactor 2 of combustion gas performs temperature up of the hydrogen separation membrane 5, When the temperature and the pressure of the hydrogen separation membrane 5 arrive at the field, i.e., the usable field of drawing 2, which does not generate hydrogen embrittlement, It progresses to Step S307, the control-of-flow valve 9 to the combustion catalyst part 3, and the control-of-flow valve 11 to the reforming catalyst 4 and the control-of-flow valve 13 to the hydrogen path 6 are blockaded, the fuel and the air supply to the burner 14 are stopped, and supply of the combustion gas to the film reactor 2 is suspended. Then, fuel is supplied to the evaporator 1 at Step S308, the evaporated fuel gas is supplied to the reforming catalyst part 4 of the film reactor 2, and a reforming reaction is performed. Finally, at Step S309, by changing the switch valve 21 to the fuel cell 7 side, the hydrogen generated and separated with the film reactor 2 will be supplied to the stack 7, and power generation will be performed with the air by which the supply start was carried out.

[0045]Thus, at the time of starting of a fuel reforming system, the time which can avoid hydrogen embrittlement by using the combustion gas generated by lean combustion for warming up of the film reactor 2, and starting takes can be shortened.

[0046]Next, a 2nd embodiment is described.

[0047]Drawing 4 shows the outline of the fuel reforming system in a 2nd embodiment. The combustion gas passage where a different point from a 1st embodiment is prolonged from the burner 14 to the film reactor 2 in a 2nd embodiment does not branch, but comprises the combustion gas passage 8 to the combustion catalyst part 3. The combustion gas passage which extends from the combustion catalyst part 3 on the other hand branches to the combustion gas passage 11 to the reforming catalyst part 4, and the combustion gas passage 13 to the hydrogen path 6.

[0048]Next, the operation in a 2nd embodiment is described. In this embodiment, the combustion gas generated with the burner 14 is supplied to the combustion catalyst part 3 of the film reactor 2 through the combustion gas passage 8 at the time of starting of a fuel reforming system. Let the combustion gas supplied here be the rich combustion gas having contained fuel so that combustion may take place easily and it may become in the combustion catalyst part 3. Air is simultaneously supplied to the combustion catalyst part 3, and the lean combustion gas which was made to perform lean combustion and was generated is supplied to the reforming catalyst part 4 and the hydrogen path 6 of the film reactor 2 through the combustion gas passage 12 to the combustion gas passage 10 and the hydrogen path 6 to the reforming catalyst part 4.

[0049]The combustion gas supplied here is made into the lean combustion gas which does not include fuel so that hydrogen by a reforming reaction may not occur in the reforming catalyst part 4. Thus, it becomes possible to carry out temperature up of the hydrogen separation membrane 5

promptly, and to raise the starting nature of a system by supplying combustion gas to each part of the film reactor 2. If the temperature and the pressure of the hydrogen separation membrane 5 are supervised by the control unit 15 and the temperature of the hydrogen separation membrane 5 reaches a predetermined value, will start a reforming reaction, but. It becomes possible to avoid hydrogen embrittlement certainly by setting up highly the temperature of the hydrogen separation membrane 5 which also takes a pressure into consideration simultaneously, and starts a reforming reaction when a pressure is high.

[0050]The flow chart of the control performed by the controller 15 at the time of starting of this fuel reforming system is shown in drawing 5.

[0051]It is judged whether like a 1st embodiment, the temperature and the pressure of the hydrogen separation membrane 5 are detected at Step S501, the lookup of a map is performed at Step S502, and the hydrogen separation membrane 5 has hydrogen embrittlement at Step S503. When it is the field which hydrogen embrittlement generates, i.e., the use improper field of drawing 2, it progresses to Step S504, and the switch valve 21 is changed to the combustion-gas-exhaust passage 20 side.

Then, fuel and air are supplied to the burner 14 at Step S505, and rich combustion gas is generated.

[0052]At Step S506, the control-of-flow valve 9 to the combustion catalyst part 3 is opened wide, rich combustion gas is supplied to the combustion catalyst part 3, air is supplied to the combustion catalyst part 3 at Step S507, and the combustion catalyst part 3 generates further hot lean combustion gas. Next, in Step S508, the control-of-flow valve 11 to the reforming catalyst part 4 and the control-of-flow valve 13 to the hydrogen path 6 are opened wide, and lean combustion gas is supplied to the reforming catalyst part 4 and the hydrogen path 6. Thus, by supply to the film reactor 2 of combustion gas, although temperature up of the hydrogen separation membrane 5 is performed, When the field which hydrogen embrittlement does not generate in the hydrogen separation membrane 5, i.e., the usable field of drawing 2, is arrived at, Supply of the combustion gas to the film reactor 2 is suspended by blockading the control-of-flow valve 9 of the combustion catalyst part 3, the control-of-flow valve 11 to the reforming catalyst part 4, and the control-of-flow valve 13 to the hydrogen path 6 at Step S509, and suspending the air to the burner 14, and supply of fuel at Step S510. Fuel is supplied to the evaporator 1 at Step S511 after that, and by changing the switch valve 21 to the fuel cell 7 side at Step S512, hydrogen is sent to the stack 7 and it generates electricity with the air by which the supply start was carried out.

[0053]Thus, since temperature up of the hydrogen separation membrane 5 can be efficiently carried out by supplying the combustion gas generated with the burner 14 to the combustion catalyst part 3, performing lean combustion and supplying the high temperature combustion gas obtained as a result to the reforming catalyst part 4 and the hydrogen path 6, warm-up time can be shortened more.

[0054]If the pressure of drawing 2 is made into the hydrogen content pressure deficit by the side of the reforming catalyst part 4 which is a hydrogen path [which is a penetration side] 6, and reformer side, hydrogen embrittlement can be prevented more correctly. For the purpose, what is necessary is to form the sensor which detects both pressures and gas constituents of the reforming catalyst part 4 and the hydrogen path 6, and just to compute a hydrogen content pressure deficit from such detected quantity.

[0055]As mentioned above, although the control method at the time of starting of the fuel reforming system which applied the film reactor 2 was mainly explained in the embodiment of this invention, In the state where embrittlement of the hydrogen separation membrane 5 does not take place, the control method of starting a reforming reaction is applied also in the fuel reforming system which applied the hydrogen separation membrane 5, for example, a system which has independently the reforming catalyst part 4 and the hydrogen separation membrane 5. Although direct supply of the combustion gas is carried out to reforming catalyst part 4 grade, a heat exchange type thing may be used. Thus, it cannot be overemphasized that various change can accomplish within the range of the technical idea which this invention is not necessarily limited to the above-mentioned embodiment, and was indicated to Claims.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a lineblock diagram of the fuel reforming system in a 1st embodiment.

[Drawing 2]It is a related figure of a pressure and temperature which hydrogen embrittlement generates.

[Drawing 3]It is a flow chart of the start control in a 1st embodiment.

[Drawing 4]It is a lineblock diagram of the fuel reforming system in a 2nd embodiment.

[Drawing 5]It is a flow chart of the start control in a 2nd embodiment.

[Description of Notations]

- 1 Evaporator
- 2 Film reactor
- 3 Combustion catalyst part
- 4 Reforming catalyst part
- 5 Hydrogen separation membrane
- 6 Hydrogen path
- 7 Fuel cell
- 8 Combustion gas passage
- 9 Control-of-flow valve
- 10 Combustion gas passage
- 11 Control-of-flow valve
- 12 Combustion gas passage
- 13 Control-of-flow valve
- 14 Burner
- 15 Control unit
- 16 Thermometer
- 17 Pressure gauge
- 18 Combustion part flueway
- 19 Hydrogen supply passage
- 20 Combustion-gas-exhaust passage
- 21 Switch valve
- 22 Reformed gas passage

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

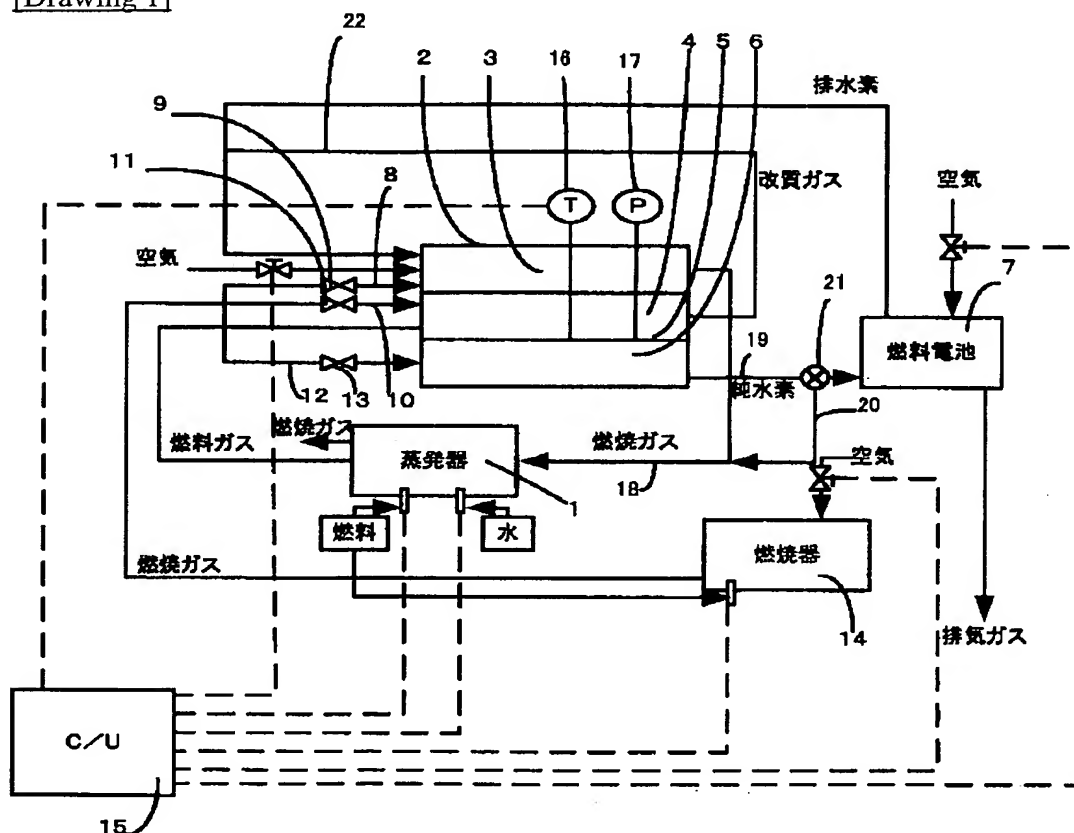
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

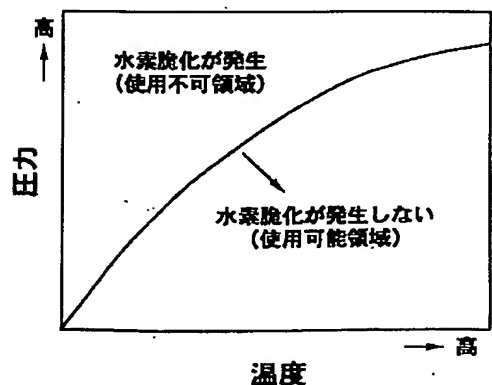
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

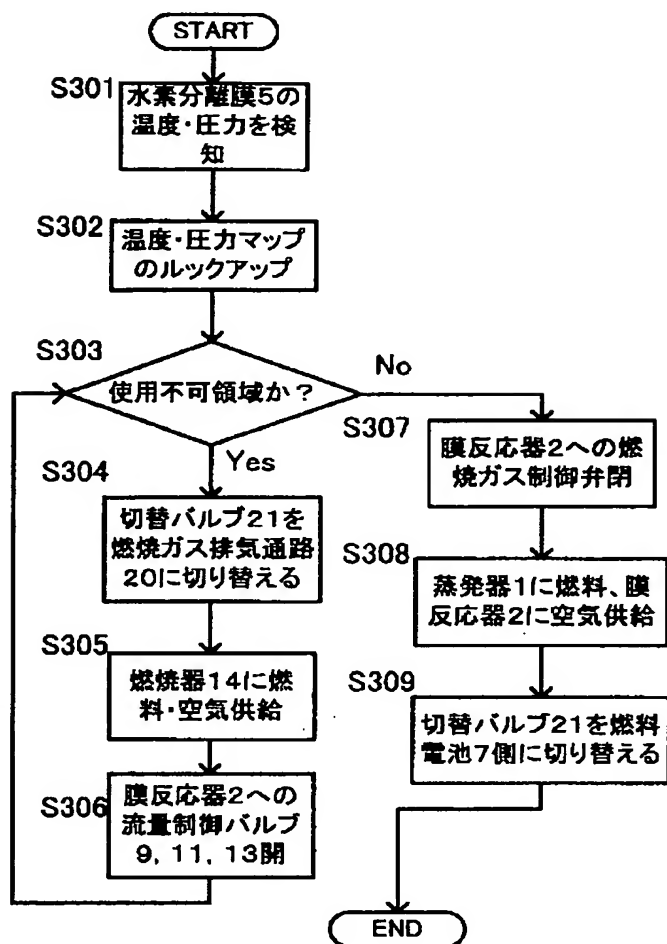
[Drawing 1]



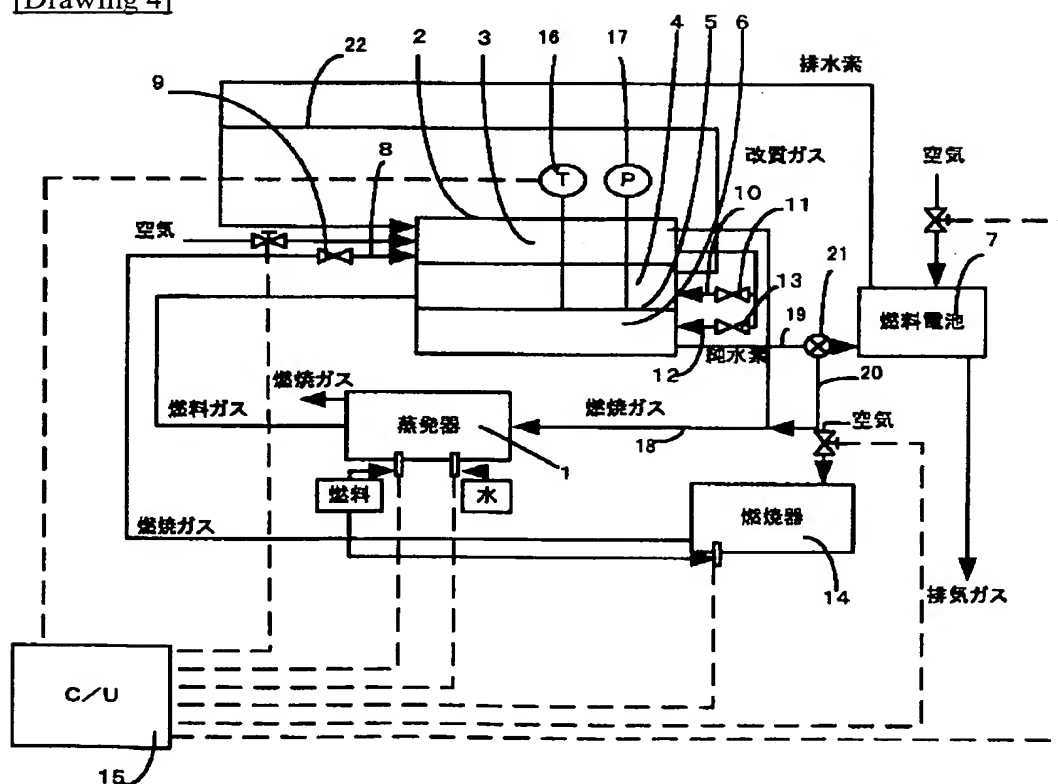
[Drawing 2]



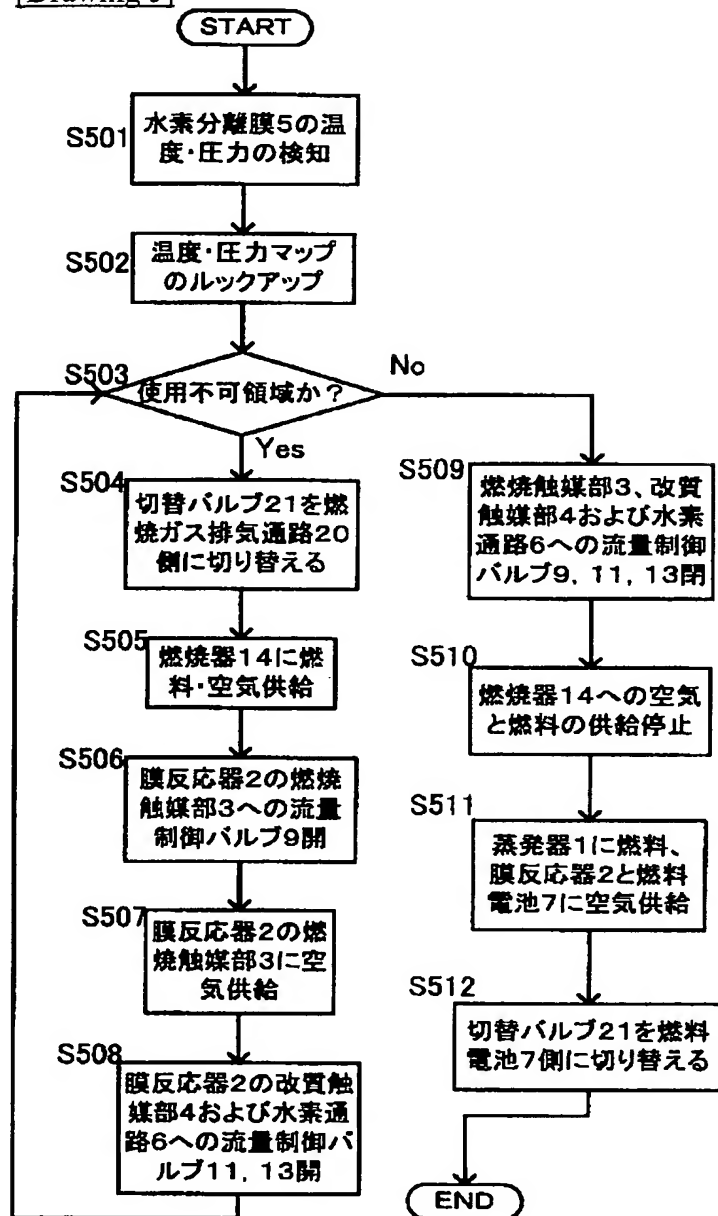
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-95606

(P2003-95606A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003. 4. 3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 1 B 3/32

C 0 1 B 3/32

A 4 D 0 0 6

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 53/22

4 G 0 4 0

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

5 H 0 2 6

3/56

3/56

Z 5 H 0 2 7

// H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

X

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-284350 (P2001-284350)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(22) 出願日

平成13年9月19日 (2001. 9. 19)

(72) 発明者 小川 弘志

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(74) 代理人 100075513

弁理士 後藤 政喜 (外1名)

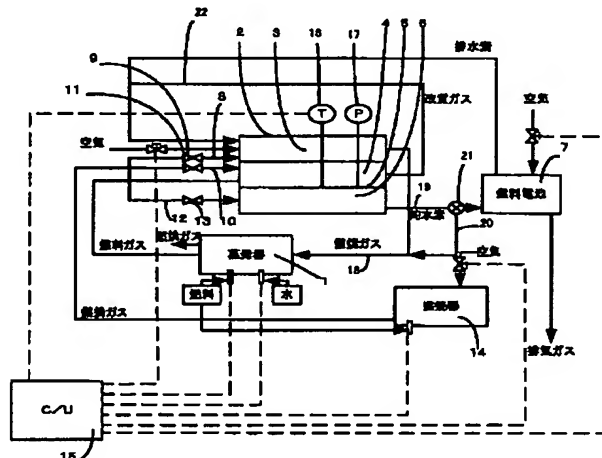
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料改質システム

(57) 【要約】

【課題】 水素脆化を回避し、短時間で起動できる燃料改質システムの起動方法を提供する。

【解決手段】 供給された燃料ガスの改質反応を行う改質触媒部4と、改質ガス中の水素を取り出す水素分離膜5及び水素通路6と、排気ガス及び燃料の燃焼により改質触媒部4を加熱する燃焼触媒部3とから形成された膜反応器2と、膜反応器2を加熱するための燃焼ガスを生成する燃焼器14と、水素分離膜5の温度を検知または推測する手段16、17とを備えた燃料改質システムにおいて、起動時に膜反応器2の改質触媒部4と水素通路6の少なくとも一方に燃焼ガスを供給し、水素分離膜5の温度が所定値以上になったら燃焼ガスの供給を停止し改質反応を開始する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】供給された燃料ガスの改質反応を行う改質触媒部と、改質ガス中の水素を取り出す水素分離膜及び水素通路と、改質触媒部を加熱する燃焼触媒部とから構成された膜反応器と、前記膜反応器を加熱する燃焼ガスを生成する燃焼器と、前記水素分離膜の温度を検知または推測する手段とを備えた燃料改質システムにおいて、起動時に前記改質触媒部と前記水素通路の少なくとも一方に燃焼ガスを供給し、前記水素分離膜の温度が所定値以上になったとき燃焼ガスの供給を停止し改質反応を開始することを特徴とする燃料改質システム。

【請求項 2】システム起動時に、前記改質触媒部及び前記水素通路に燃焼ガスを供給する請求項 1 に記載の燃料改質システム。

【請求項 3】システム起動時に、前記燃焼触媒部に燃焼ガスを供給する請求項 2 に記載の燃料改質システム。

【請求項 4】システム起動時に、前記膜反応器に供給する燃焼ガスを希薄燃焼ガスとする請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載の燃料改質システム。

【請求項 5】システム起動時に、前記燃焼器で生成したリッチ燃焼ガスを前記燃焼触媒部に供給して希薄燃焼を行うことにより生成した希薄燃焼ガスを、前記膜反応器の改質触媒部および水素通路に供給する請求項 2 または 3 に記載の燃料改質システム。

【請求項 6】システム起動時に、前記膜反応器に燃焼ガスを供給し、その流量を導入する部分に応じて変更する請求項 2 から 5 のいずれか一つに記載の燃料改質システム。

【請求項 7】システム起動時に、前記水素通路へ供給する燃焼ガスの流量を前記改質触媒部および前記燃焼触媒部より少なくする請求項 3 に記載の燃料改質システム。

【請求項 8】前記水素通路への燃焼ガスの流路を前記改質触媒部および前記燃焼触媒部への燃焼ガスの流路より小とする請求項 3 または 7 に記載の燃料改質システム。

【請求項 9】前記燃料改質システムは前記膜反応器内の圧力を検知または推定する手段を備え、前記膜反応器の圧力が高いほど改質反応を開始する前記水素分離膜の温度を高く設定する請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載の燃料改質システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料改質システムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の膜反応器を適用した燃料改質システムとしては、燃料の部分酸化反応および水性ガスシフト反応を起こし生成された水素を、水素透過膜を透過させることにより取り出すメンブレン型水素生成器と、カ

ソード排出ガスと燃料ガスとを混合させて水素生成器に供給する空気供給路と、水蒸気透過膜によってカソード排出ガスから水蒸気を分離し、水蒸気をスweepガスとして水素生成器に供給する水蒸気分離器を備えるシステム構成とし、システムの起動時には、以下の制御を行うこととしている。

【0003】まず、燃料電池に空気を供給するための送風機および燃料電池の水素極の圧力を高くするための圧縮器を起動し、燃料供給源からの燃料供給に先立って燃料の過湿を行い、その後水素生成器内の圧力を高めるための圧縮機を起動する。燃料供給源から供給された燃料ガスは余熱熱交換によって予熱された後、空気供給路から供給される酸素および水蒸気を含むカソード排出ガスとともに水素生成器に流入する。このような起動時の制御を行う膜反応器を適用した燃料改質システムが特開 2000-135336号に示されている。

【0004】

【発明が解決しようとしている問題点】しかしながら、このような膜反応器を適用した燃料改質システムにおいては、システムの起動時に水素分離膜の温度が低下している状態で燃料を供給するため、改質反応により水素が発生するとともに、低温の水素分離膜に水素を供給することとなる。そのため、水素分離膜に脆化が発生し、透過性能が低下してしまうという問題がある。

【0005】本発明は、上記のような問題を解決するために、水素脆化を回避し、短時間でシステムを起動することができる燃料改質システムを提供することを目的とする。

【0006】

【問題点を解決するための手段】第 1 の発明は、供給された燃料ガスの改質反応を行う改質触媒部と、改質ガス中の水素を取り出す水素分離膜及び水素通路と、改質触媒部を加熱する燃焼触媒部とから構成された膜反応器と、前記膜反応器を加熱する燃焼ガスを生成する燃焼器と、前記水素分離膜の温度を検知または推測する手段とを備えた燃料改質システムにおいて、起動時に前記膜反応器の前記改質触媒部と前記水素通路の少なくとも一方に燃焼ガスを供給し、前記水素分離膜の温度が所定値以上になったとき燃焼ガスの供給を停止し改質反応を開始する。

【0007】第 2 の発明は、第 1 の発明において、システム起動時に、前記改質触媒部及び前記水素通路に燃焼ガスを供給する。

【0008】第 3 の発明は、第 2 の発明において、システム起動時に、前記燃焼触媒部に燃焼ガスを供給する。

【0009】第 4 の発明は、第 1 から 3 のいずれか一つの発明において、システム起動時に、前記膜反応器に供給する燃焼ガスを希薄燃焼ガスとする。

【0010】第 5 の発明は、第 2 または 3 の発明において、システム起動時に、前記燃焼器で生成したリッチ燃

焼ガスを前記燃焼触媒部に供給して希薄燃焼を行うことにより生成した希薄燃焼ガスを、前記膜反応器の改質触媒部および水素通路に供給する。

【0011】第6の発明は、第2から5のいずれか一つの発明において、システム起動時に、前記膜反応器に燃焼ガスを供給し、その流量を導入する部分に応じて変更する。

【0012】第7の発明は、第3の発明において、システム起動時、前記水素通路へ供給する燃焼ガスの流量を前記改質触媒部および前記燃焼触媒部より少なくする。

【0013】第8の発明は、第7の発明において、前記水素通路への燃焼ガスの流路を前記改質触媒部および前記燃焼触媒部への燃焼ガスの流路より小とする。

【0014】第9の発明は、第1から8の発明のいずれか一つにおいて、前記燃料改質システムは前記膜反応器内の圧力を検知または推定する手段を備え、前記膜反応器の圧力が高いほど改質反応を開始する前記水素分離膜の温度を高く設定する。

【0015】

【作用及び効果】第1の発明によれば、システムの起動時に燃焼ガスを膜反応器に供給し、水素分離膜の温度が所定値以上になったら燃焼ガスの供給を停止し、改質反応を開始するので、低温状態の水素分離膜に水素を供給しないこととなり、水素脆化による水素透過性能の低下を回避することが可能となる。

【0016】第2の発明によれば、システム起動時に膜反応器の改質触媒部及び水素通路に燃焼ガスを供給することとしたため、水素分離膜の速やかな昇温を行うことができる。その結果、水素脆化を回避するとともに、水素分離膜の温度が所定値にいたるまでの時間、すなわち改質反応を開始するまでの時間を短縮することができ、システムの起動性を向上できる。

【0017】第3の発明によれば、システムの起動時に、膜反応器の燃焼触媒部に燃焼ガスを供給することとしたため、膜反応器内の全ての通路を同時に加熱することができるので、膜反応器内の温度勾配による熱歪み等を回避し、耐久性を向上できる。

【0018】第4の発明によれば、システム起動時に、膜反応器に供給する燃焼ガスが希薄燃焼ガスであるとしたため、改質反応の開始を確実に回避して水素分離膜の水素脆化を防止することが可能となる。

【0019】第5の発明によれば、システム起動時に、燃焼器で生成したリッチ燃焼ガスを膜反応器の燃焼触媒部に供給し希薄燃焼を行い、それにより生じた希薄燃焼ガスを膜反応器の改質触媒部および水素通路に供給することとしたため、速やかに昇温を行うことができる。また、改質反応の開始を確実に回避して水素脆化を防止するとともに、膜反応器内の全ての通路をほぼ同時に加熱することで膜反応器内の温度勾配による熱歪み等を回避し、耐久性を向上することができる。

【0020】第6の発明によれば、システムの起動時に、膜反応器に燃焼ガスを供給し、その流量を導入する部分に応じて変更することとしたため、膜反応器内の各通路の圧力損失に応じて流量を変更することで各部位での効率的な昇温が可能となり、水素分離膜の速やかな昇温を行うことで水素脆化を回避するとともに、膜反応器内の全ての通路をほぼ同時に過熱することで膜反応器内の温度勾配による熱歪み等を回避し、耐久性を向上することができる。

【0021】第7の発明によれば、システムの起動時に、膜反応器に燃焼ガスを供給し、膜反応器の水素通路への流量を改質触媒部および燃焼触媒部より少なくすることとしたため、触媒支持体や担持した触媒を含む改質触媒部および燃焼触媒部での圧力損失の増加に応じた流量を供給することが可能となる。そのため、各部位での効率的な昇温が可能となり、水素分離膜の速やかな昇温を行うことで水素脆化を回避するとともに、膜反応器内のすべての通路をほぼ同時に加熱することで膜反応器内の温度勾配による熱歪み等を回避し、耐久性を向上させることができる。

【0022】第8の発明は、システムの起動時に、膜反応器に燃焼ガスを供給し、膜反応器の水素通路への流路を改質触媒部および燃焼触媒部の流路よりも小とすることとしたため、膜反応器内の各通路の圧力損失に応じて流量を変更することで、各部位での効率的な昇温が可能となる。これにより、水素分離膜の速やかな昇温を行うことができ、水素脆化を回避するとともに膜反応器内全ての通路をほぼ同時に加熱することで、膜反応器内の温度勾配による熱歪み等を回避し、耐久性を向上させることが可能となる。

【0023】第9の発明によれば、膜反応器内の圧力が高いほど、改質反応を開始する水素分離膜の温度を高く設定する。そのため、圧力上昇時には水素脆化が発生する温度限界も高くなるが、それに伴い改質反応を開始する温度を高く設定することで、水素脆化を確実に回避することができる。

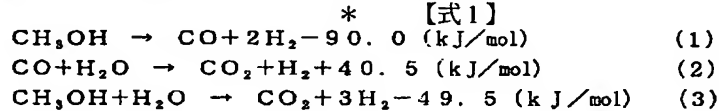
【0024】

【発明の実施の形態】図1は第1の実施形態における燃料改質システムの概要を示したものである。

【0025】本実施形態の燃料改質システムは、基本的には改質ガスを生成するための蒸発器1と、純水素を生成するための膜反応器2と、電気化学反応により発電する燃料電池7と、システムを暖機するための燃焼器14とから構成される。

【0026】前記膜反応器2は、改質反応が行われる改質触媒部4と、改質反応に必要な熱を供給する燃焼触媒部3と、改質触媒部4から水素分離膜5を透過して分離された水素を取りだすための水素通路6から構成する。なお、水素分離膜5には温度計16と圧力計17を設置する。

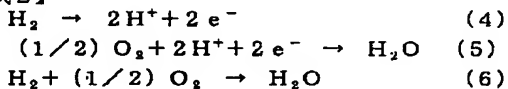
【0027】改質ガスを生成するための炭化水素系燃料と水を蒸発器 1 に供給し、膜反応器 2 の燃焼触媒部 3 から供給される燃焼ガスとの熱交換により、炭化水素系燃料と水の混合蒸気である燃料ガスを生成する。燃料ガスを、膜反応器 2 の改質触媒部 4 に導入し、燃焼触媒部 3 との熱交換を行うことで、燃料ガスの改質反応を行う。生成した改質ガス中の水素を、水素分離膜 5 によって選択透過し、水素通路 6 を経て燃料電池 7 へ供給し、電気化学反応により起電力を得ることになる。余剰の水素は燃料電池 7 から排出し、膜反応器 2 の燃焼触媒部 3 に供給する。



また燃料電池 7 は、燃料の化学エネルギーを、機械エネルギーや熱エネルギーを経ることなく直接電気エネルギーに変換するものである。通常の形態としては、電解質層を挟んで一対の電極を配置し、一方の電極（陰極…アノードという）に水素を含んだガスを供給するとともに他方の電極（陽極…カソードという）に酸素を含んだガスを供給し、両電極で起きる電気化学反応を利用して起電力を得ることとなる。以下に燃料電池 7 で起きる電気化学反応を表した式を示す。

【0030】

【式 2】



ここで、式（4）は陰極側における反応、式（5）は陽極側における反応を表し、燃料電池 7 全体としては式（6）に示す反応が進行していることとなる。

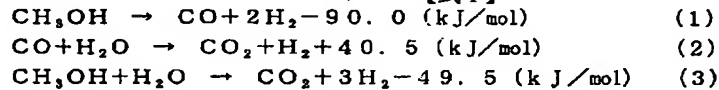
【0031】このような電気化学反応により起電力を得ている本実施形態の燃料電池 7 は、固体高分子型燃料電池であり、電池反応を促進している白金等の触媒を備えている。しかし供給されたガス中に CO が含まれている場合には、この CO が白金触媒に吸着して触媒としての機能を低下させ、式（4）に示したアノードにおける反応を阻害して燃料電池 7 の性能を阻害してしまう。そのため燃料電池 7 のような固体高分子型の燃料電池で発電を行う場合には、CO 除去器や水素分離膜 5 等の CO 除去手段を用いて供給するガス中の CO を所定値以下に低減して電池性能の低下を防ぐことが必要となる。なお、このような固体高分子型の燃料電池 7 において、供給されるガス中の CO 濃度の許容値は通常数十 ppm 程度である。

【0032】しかしながら、CO 除去手段として水素分離膜 5 を用いるような燃料改質システムにおいては、システム起動時に水素分離膜 5 の温度が低下している状態で燃料を供給するため、改質反応により水素が発生するとともに、低温の水素分離膜 5 に水素を供給すること

* 【0028】膜反応器 2 の改質触媒部 4 では、炭化水素系燃料の改質反応を行う。燃料ガスとしては、メタノール、ガソリンや天然ガス等を用いるが、ここではメタノールを燃料ガスとして用いた場合の水蒸気改質反応について説明する。メタノールを水蒸気改質する時の反応は式（1）で示すメタノール分解反応と、式（2）に示す CO 変成反応が同時に進行し、全体として式（3）の反応式で表される。ここで、式（2）の反応はシフト反応と呼ばれる。

【0029】

【式 1】



なる。そのため、水素脆化が発生し、水素分離膜 5 の透過性能が低下してしまうという問題がある。

【0033】このような問題を解決するために、本実施形態では、燃料改質システムの起動時に水素分離膜 5 を素早く昇温させるために、燃焼器 14 で生成した燃焼ガスを膜反応器 2 の燃焼触媒部 3、改質触媒部 4、水素通路 6 にそれぞれ供給する。そのため、燃焼器 14 から膜反応器 2 へ燃焼ガスを供給する通路を、その途中から、流量制御バルブ 9 を備えた燃焼触媒部 3 へ供給する燃焼ガス通路 8 と、流量制御バルブ 11 を備えた改質触媒部 4 へ供給する燃焼ガス通路 10 と、流量制御バルブ 13 を備えた水素通路 6 へ供給する燃焼ガス通路 12 の三通路に分岐する。

【0034】また、蒸発に必要な熱を供給するために燃焼触媒部 3 からの排出ガスを蒸発器 1 に供給する燃焼部排気通路 18、改質触媒部 4 からの排気ガスを燃焼触媒部 3 に供給する改質ガス通路 22、水素通路 6 から燃料電池へ水素を供給する水素供給通路 19 の途中から切替バルブ 21 を介して分岐する燃焼ガス排気通路 20 を設け、起動時に水素分離膜 5 の昇温に使用した燃焼ガスの排気通路とする。

【0035】以上のような構成要素により、本燃料改質システムを構成するが、各バルブの制御は外部からのシステム起動命令や温度計 16 や圧力計 17 による測定結果からコントロールユニット 15 により行う。

【0036】このような燃料改質システムの起動時に、燃焼器 14 で生成した燃焼ガスを、燃焼触媒部 3 への燃焼ガス通路 8、改質触媒部 4 への燃焼ガス通路 10 と水素通路 6 への燃焼ガス通路 12 を経て膜反応器 2 の燃焼触媒部 3、改質触媒部 4、水素通路 6 に供給する。ここで供給する燃焼ガスは、改質触媒部 4 で改質反応により水素が発生しないように燃料を含まない希薄燃焼ガスとするため、水素分離膜 5 の水素脆化を防止することができる。このように燃焼ガスを供給することで、水素分離膜 5 を速やかに昇温させ、システムの起動性を向上させることが可能となる。温度計 16 および圧力計 17 によ

10

20

30

40

50

り測定した水素分離膜 5 の温度および圧力をコントロールユニット 15 によってモニターし、水素分離膜 5 の温度が所定値に達したら燃焼ガスの膜反応器 2 への供給を停止し、改質触媒部 4 に蒸発器 1 にて生成した燃料ガスを供給し改質反応を開始する。

【0037】このように水素分離膜 5 の温度が所定値に達した時点で改質反応を開始する目的は、水素分離膜 5 の水素脆化を回避することにある。水素分離膜 5 の水素脆化は低温および高圧力下で水素が供給された場合に発生し易い傾向にある。図 2 に温度、圧力に対して水素脆化が発生する領域を示しているが、この図においても明らかに、高圧力下では温度が高い場合、例えば 5 気圧では 200 度でも水素脆化が発生する傾向にある。

【0038】一方、改質反応による水素の生成は比較的低い温度（100℃）でも起きるため、本燃料改質システムの起動時には水素分離膜 5 に設置した温度計 16 の測定した温度が所定値に達したら改質反応を開始する。この時、水素分離膜 5 に設置した圧力計 17 で測定した圧力も同時に考慮して、圧力が高い場合には改質反応を開始する水素分離膜 5 の温度を高く設定することにより確実に水素脆化を回避することが可能となる。

【0039】また、水素分離膜 5 を昇温させるためには、燃焼ガスを改質触媒部 4 および水素通路 6 に供給することが最も効果的であると考えられるが、同時に燃焼触媒部 3 に供給することで膜反応器 2 の全体で昇温させることになる、そのため、膜反応器 2 内の温度分布の発生による熱の歪み等を抑制し、膜反応器 2 の耐久性を向上させる効果が得られることとなる。

【0040】さらに、燃焼器 14 で生成した燃焼ガスを膜反応器 2 の燃焼触媒部 3、改質触媒部 4、水素通路 6 に供給する際、燃焼触媒部 3 への流量制御バルブ 9、改質触媒部 4 への流量制御バルブ 11、水素通路 6 への流量制御バルブ 13 により各部へ供給する燃焼ガスの流量を制御する。燃焼触媒部 3 と改質触媒部 4 には触媒が担持されており、フィン等の被担持体が挿入されている。そのため、流路の圧力損失としては増大する傾向にあり、これらの部分には供給流量を増加させ、圧力損失の少ない水素通路 6 への供給量を減少させることで、各部の供給流量を平均化させ、昇温の効率化を実現することが可能となる。このような効果は燃焼触媒部 3 への燃焼ガス通路 8、改質触媒部 4 への燃焼ガス通路 10 と水素通路 6 への燃焼ガス通路 12 の流路を変更しておくことによっても得られることとなる。すなわち、燃焼触媒部 3 への燃焼ガス通路 8 と改質触媒部 4 への燃焼ガス通路 10 の流路を水素通路 6 への燃焼ガス通路 12 の流路より大きくなるように設定しておく。

【0041】図 3 に、本燃料改質システムの起動時にコントローラ 15 により行われる制御のフローチャートを示す。

【0042】燃料改質システムの起動を開始したら、ま

ず、ステップ S301 で温度計 16 および圧力計 17 を用いて水素分離膜 5 の温度及び圧力を検知し、ステップ S302 に進み、図 2 における温度・圧力マップにおけるステップ S301 で得られた温度および圧力のルックアップを行う。次に、ステップ S303 に進み、ステップ S302 で行った操作により、測定した温度及び圧力が水素脆化の発生する使用不可領域であるか、水素脆化の発生しない使用可能領域であるかを判断する。

【0043】ステップ S303 で使用不可領域である場合には、ステップ S304 に進み、切替バルブ 21 により、燃料電池 7 側から燃焼ガス排気通路 20 に切り替え、燃料電池 7 に燃焼ガスが供給されないようにする。これは、燃焼ガス中に CO が微量含まれている場合があり、燃焼ガスを燃料電池 7 に供給することにより白金等の触媒が劣化するのを防ぐためである。次にステップ S305 に進み、燃焼器 14 に燃料と空気を供給し、希薄燃焼を行う。次に、ステップ S306 に進み、燃焼触媒部 3 への流量制御バルブ 9、改質触媒部 4 への流量制御バルブ 11 と水素通路 6 への流量制御バルブ 13 を開放し、膜反応器 2 希薄燃焼ガスを供給する。

【0044】このように燃焼ガスの膜反応器 2 への供給により、水素分離膜 5 の昇温を行い、水素分離膜 5 の温度及び圧力が水素脆化を発生しない領域すなわち図 2 の使用可能領域に達した場合、ステップ S307 に進み、燃焼触媒部 3 への流量制御バルブ 9、改質触媒部 4 への流量制御バルブ 11 と水素通路 6 への流量制御バルブ 13 を閉塞し、燃焼器 14 への燃料と空気の供給を停止して膜反応器 2 への燃焼ガスの供給を停止する。その後、ステップ S308 で蒸発器 1 に燃料を供給し、気化した燃料ガスを膜反応器 2 の改質触媒部 4 に供給して改質反応を行う。最後にステップ S309 で、切替バルブ 21 を燃料電池 7 側に切り替えることにより、膜反応器 2 で生成・分離された水素をスタック 7 に供給し、供給開始された空気と共に発電が行われることになる。

【0045】このように燃料改質システムの起動時に、希薄燃焼により生成した燃焼ガスを膜反応器 2 の暖機に使用することで水素脆化を回避することができ、また起動に要する時間を短縮することができる。

【0046】次に、第 2 の実施形態を説明する。

【0047】図 4 は第 2 の実施形態における燃料改質システムの概要を示したものである。第 1 の実施形態と異なる点は、第 2 の実施形態では、燃焼器 14 から膜反応器 2 へ延びる燃焼ガス通路は分岐せず燃焼触媒部 3 への燃焼ガス通路 8 で構成される。一方燃焼触媒部 3 から延びる燃焼ガス通路は、改質触媒部 4 への燃焼ガス通路 11 と、水素通路 6 への燃焼ガス通路 13 に分岐する。

【0048】次に、第 2 の実施形態における作用を述べる。本実施形態では燃料改質システムの起動時において、燃焼器 14 で生成した燃焼ガスを燃焼ガス通路 8 を経て膜反応器 2 の燃焼触媒部 3 へ供給する。ここで供給

する燃焼ガスは燃焼触媒部 3 で燃焼が起り易くなるよう、燃料を含んだリッチ燃焼ガスとする。同時に燃焼触媒部 3 には空気を供給し、希薄燃焼を行わせて生成した希薄燃焼ガスを改質触媒部 4 への燃焼ガス通路 10 と水素通路 6 への燃焼ガス通路 12 を経て膜反応器 2 の改質触媒部 4 と水素通路 6 に供給する。

【0049】ここで供給する燃焼ガスは、改質触媒部 4 で改質反応による水素が発生しないように燃料を含まない希薄燃焼ガスとしている。このように燃焼ガスを膜反応器 2 の各部に供給することで、水素分離膜 5 を速やかに昇温させ、システムの起動性を向上させることが可能となる。水素分離膜 5 の温度および圧力はコントロールユニット 15 によって監視され、水素分離膜 5 の温度が所定値に達したら改質反応を開始するが、圧力も同時に考慮して圧力が高い場合には改質反応を開始する水素分離膜 5 の温度を高く設定することにより確実に水素脆化を回避することが可能となる。

【0050】図 5 に本燃料改質システムの起動時にコントローラ 15 で行う制御のフローチャートを示す。

【0051】第 1 の実施形態と同様に、ステップ S501 で水素分離膜 5 の温度および圧力を検知し、ステップ S502 でマップのルックアップを行い、ステップ S503 で水素分離膜 5 に水素脆化があるか否か判断する。水素脆化が発生する領域、つまり、図 2 の使用不可領域である場合はステップ S504 に進み、切替バルブ 21 を燃焼ガス排気通路 20 側に切り替える。その後、ステップ S505 で燃焼器 14 に燃料と空気を供給し、リッチ燃焼ガスを生成する。

【0052】ステップ S506 では燃焼触媒部 3 への流量制御バルブ 9 を開放し、燃焼触媒部 3 にリッチ燃焼ガスを供給し、ステップ S507 で燃焼触媒部 3 に空気を供給し、燃焼触媒部 3 にて更に高温の希薄燃焼ガスを生成する。次にステップ S508 において、改質触媒部 4 への流量制御バルブ 11 と水素通路 6 への流量制御バルブ 13 を開放し、改質触媒部 4 と水素通路 6 に希薄燃焼ガスを供給する。このように燃焼ガスの膜反応器 2 への供給により、水素分離膜 5 の昇温を行うが、水素分離膜 5 に水素脆化が発生しない領域、すなわち図 2 の使用可能領域に達した場合、ステップ S509 で燃焼触媒部 3 の流量制御バルブ 9、改質触媒部 4 への流量制御バルブ 11、水素通路 6 への流量制御バルブ 13 を閉塞し、ステップ S510 で燃焼器 14 への空気と燃料の供給を停止することで、膜反応器 2 への燃焼ガスの供給を停止する。その後ステップ S511 で蒸発器 1 に燃料を供給し、ステップ S512 で切替バルブ 21 を燃料電池 7 側に切り替えることにより水素をスタック 7 に送り、供給開始された空気とともに発電を行う。

【0053】このように、燃焼器 14 で生成した燃焼ガスを燃焼触媒部 3 に供給し希薄燃焼を行い、その結果得られた高温燃焼ガスを改質触媒部 4 と水素通路 6 に供給

することにより、水素分離膜 5 を効率的に昇温させることができるので、起動時間をより短縮できる。

【0054】なお、図 2 の圧力を透過側である水素通路 6 側と改質器側である改質触媒部 4 側の水素分圧差とすると、より正確に水素脆化を防止できる。このためには、改質触媒部 4 と水素通路 6 の双方の圧力とガス成分を検知するセンサーを設け、これらの検知量から水素分圧差を算出すればよい。

【0055】以上のように、本発明の実施形態においては、膜反応器 2 を適用した燃料改質システムの起動時の制御方法を主として説明したが、水素分離膜 5 の脆化が起らない状態において、改質反応を開始するという制御方法は、水素分離膜 5 を適用した燃料改質システム、例えば改質触媒部 4 と水素分離膜 5 を独立して有するようなシステムにおいても適用される。また、燃焼ガスを改質触媒部 4 等に直接供給することとしたが、熱交換型のものを用いてもよい。このように、本発明は上記実施の形態に限定されるわけではなく、特許請求の範囲に記載した技術的思想の範囲以内で様々な変更が成し得ることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】第 1 の実施形態における燃料改質システムの構成図である。

【図 2】水素脆化が発生する圧力と温度の関係図である。

【図 3】第 1 の実施形態における起動制御のフローチャートである。

【図 4】第 2 の実施形態における燃料改質システムの構成図である。

【図 5】第 2 の実施形態における起動制御のフローチャートである。

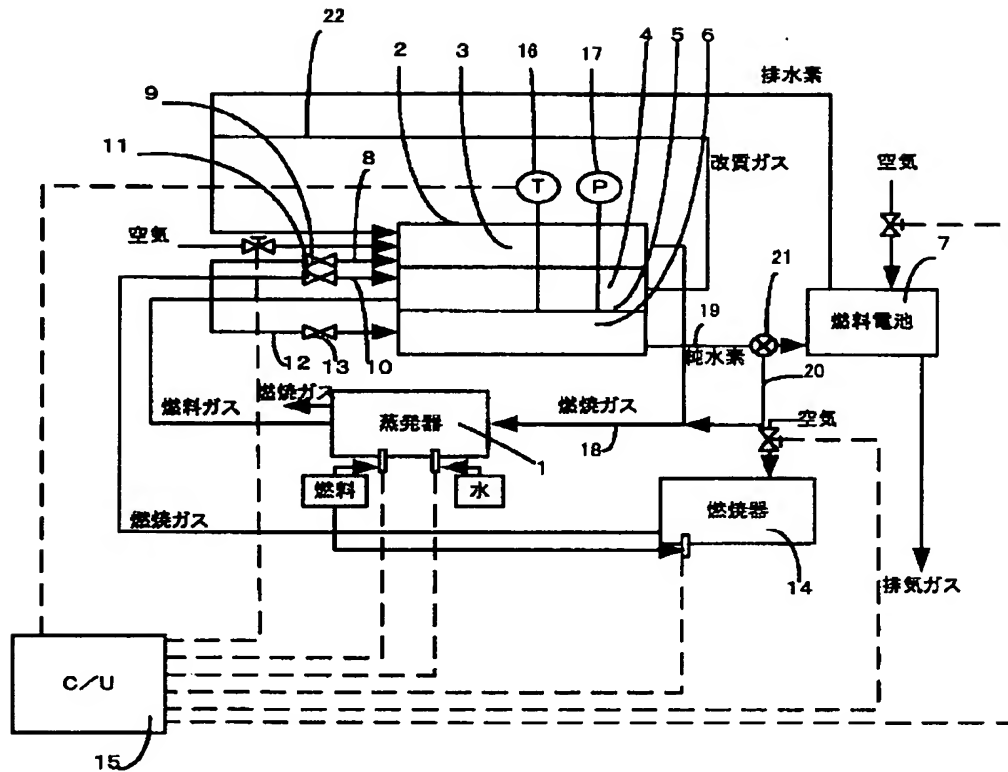
【符号の説明】

- 1 蒸発器
- 2 膜反応器
- 3 燃焼触媒部
- 4 改質触媒部
- 5 水素分離膜
- 6 水素通路
- 7 燃料電池
- 8 燃焼ガス通路
- 9 流量制御バルブ
- 10 燃焼ガス通路
- 11 流量制御バルブ
- 12 燃焼ガス通路
- 13 流量制御バルブ
- 14 燃焼器
- 15 コントロールユニット
- 16 温度計
- 17 圧力計
- 18 燃焼部排気通路

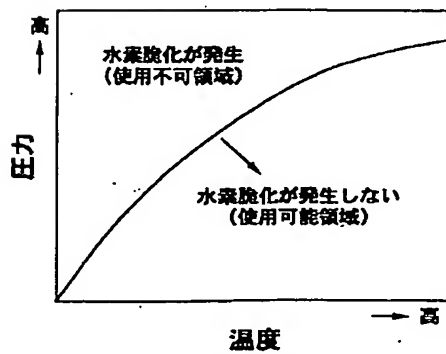
19 水素供給通路
20 燃焼ガス排気通路

* 21 切替バルブ
* 22 改質ガス通路

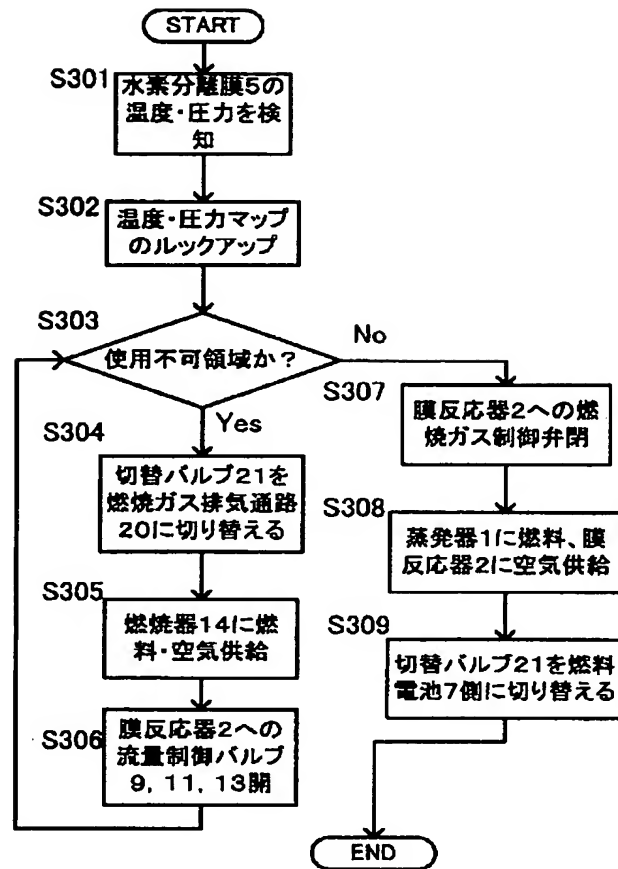
【図1】



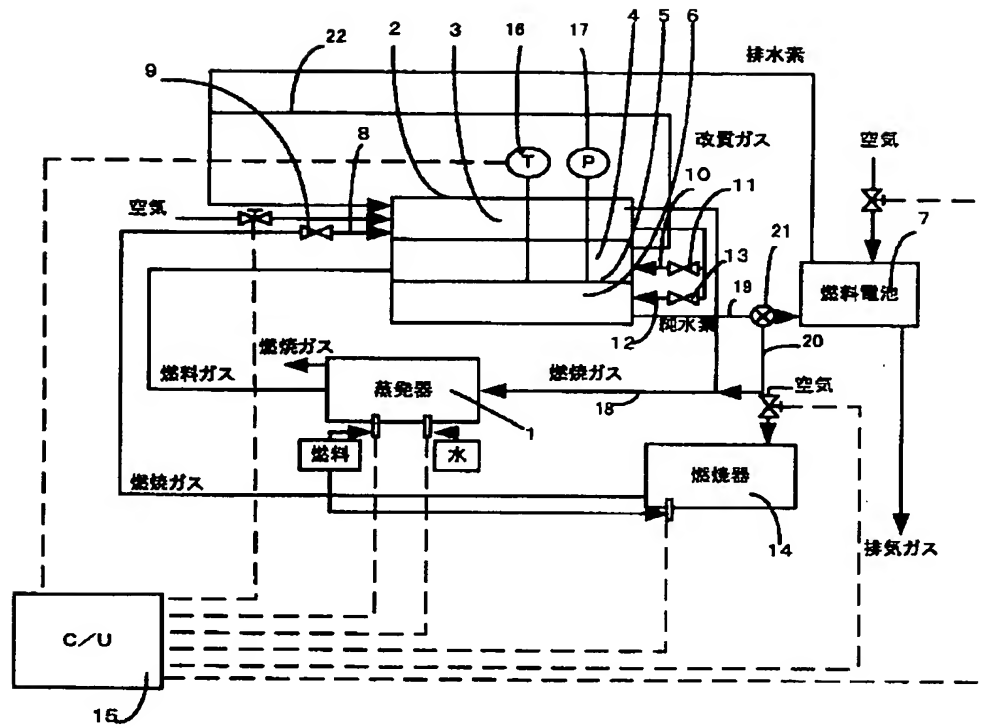
【図2】



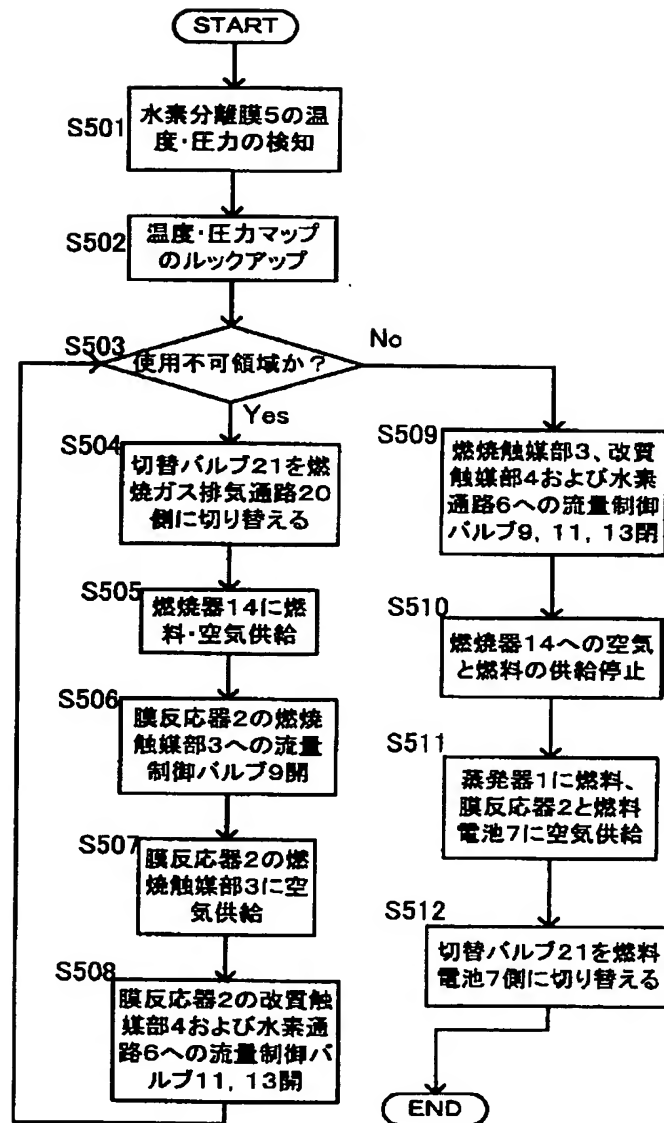
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷H 0 1 M 8/06
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/06
8/10

ターマコード (参考)

G

F ターム(参考) 4D006 GA41 PB18 PB66 PC69
4G040 EA02 EA03 EA06 EB03 EB14
EB27 EB33 EB42 EB43 EB44
FA02 FC01 FE01
5H026 AA02 AA06 HH05 HH08 HH09
5H027 AA02 AA06 BA01 BA16 KK41